

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-315659

(P2004-315659A)

(43)公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

**C08L** 67/04  
**C08J** 5/18  
**C08K** 3/00  
**C08K** 5/10  
**C08L** 67/02

F 1

**C08L** 67/04  
**C08J** 5/18  
**C08K** 3/00  
**C08K** 5/10  
**C08L** 67/02

テーマコード(参考)

4 F 071  
 4 J 002  
 4 J 200

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号  
 (22)出願日

特願2003-111625(P2003-111625)  
 平成15年4月16日(2003.4.16)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社  
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 西村 弘  
京都府宇治市宇治橋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内

F ターム(参考) 4F071 AA43 AA44 AA86 AB17 AC10  
 AE04 AE17 AF59Y BC01  
 4J002 CF03X CF18W DE137 DE147 DE237  
 DJ007 DJ017 DJ037 DJ047 DJ057  
 DL007 EH096 EH156 FD017 FD026  
 FD140 FD170  
 4J200 AA06 BA10 BA14 CA01 DA17  
 DA25 EA04 EA09 EA22

(54)【発明の名称】生分解性ポリエステル系フィルムおよびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】生分解性を有し、柔軟性に優れ、可塑剤のブリードアウトを抑制して製膜性に優れ、しかも適度なヒートシール伸びを有するポリ乳酸系フィルムを提供する。

【解決手段】ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエ斯特とを、(ポリ乳酸)/(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエ斯特)=40/60~10/90(質量%)の範囲で配合する。このポリ乳酸と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエ斯特との合わせて100質量部に対し、可塑剤を0.5~1.5質量部、無機質充填材を1~40質量部の範囲で配合して樹脂組成物を作成する。この樹脂組成物を加熱溶融して、インフレーション法によりフィルム化する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤と無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物からなるポリ乳酸系フィルムであって、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの配合割合が、(ポリ乳酸)／(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル)=40／60～10／90(質量%)の範囲であり、前記ポリ乳酸と前記生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、可塑剤が0.5～15質量部、無機質充填材が1～40質量部の範囲で配合され、フィルムのヒートシール伸びが150～300%であることを特徴とするポリ乳酸系フィルム。

10

**【請求項 2】**

生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの結晶融解熱量が25J/g以下である請求項1記載のポリ乳酸系フィルム。

**【請求項 3】**

可塑剤が、エーテルエステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載のポリ乳酸系フィルム。

20

**【請求項 4】**

可塑剤が、ビスマチルジエチレングリコールアジペート、ビスブチルジエチレングリコールアジペート、アセチルクエン酸トリブチルから選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のポリ乳酸系フィルム。

20

**【請求項 5】**

ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとが(ポリ乳酸)／(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル)=40／60～10／90(質量%)の範囲で配合され、前記ポリ乳酸と前記生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、可塑剤が0.5～15質量部、無機質充填材が1～40質量部の範囲で配合された樹脂組成物を加熱溶融して、インフレーション法によりフィルム化するポリ乳酸系フィルムの製造方法。

30

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、可塑剤の耐ブリードアウト性、ヒートシール性に優れたポリ乳酸系フィルムに関する。

30

**【0002】****【従来の技術】**

ゴミ袋、レジ袋、コンポストバッグなどの袋類や、新聞・雑誌・食品などの包装材料として使用されるフィルムは、近年の環境保全に関する社会的要請の高まりに伴い、生分解性ポリマーにて形成されることが望まれている。中でも自然界に広く存在し、動植物や人畜に対して無害なポリ乳酸は、融点が140～175℃であり十分な耐熱性を有するとともに、比較的安価な熱可塑性樹脂であるため、実用性に優れた生分解性ポリマーとして期待されている。

40

**【0003】**

しかし、ポリ乳酸からなるフィルムは、柔軟性や耐衝撃性に劣るため、いまだ実用に適したフィルムが得られておらず、このような物性の改善が求められている。

**【0004】**

そこで、特許文献1には、ポリ乳酸系フィルムの柔軟性や耐衝撃性を改善するために、ポリ乳酸あるいは乳酸と他のヒドロキシカルボン酸に可塑剤を配合して樹脂組成物の可塑化を促してフィルムを作成する方法が提案されている。しかし、樹脂組成物に実用に即した柔軟性を付与するには、ポリ乳酸に対し相当量の可塑剤を配合しなければならず、さらに、元来、ポリ乳酸との相溶性が良好な可塑剤は非常に少ないため、前記のように相当量の可塑剤を配合してフィルム化するとほとんどの可塑剤はブリードアウトしてしまい、フィ

50

ルムの製膜時にプロッキングが発生したり、フィルムの印刷時にインクがのらず印刷できなかったり、あるいは印刷できたとしてもインクが流出するという問題がある。

【0005】

一方、特許文献2には、ポリ乳酸系重合体とガラス転移温度が0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルからなるシートを用いて真空成形したカップが開示されている。このカップは耐衝撃性に優れていると記載されているが、例えばゴミ袋、コンポストバッグなどの袋類のようにシートの厚みが薄い場合には、その衝撃強度は不十分である。

【0006】

また、特許文献3には、ポリ乳酸系フィルムに延伸処理を施すことなく柔軟性を向上させる方法として、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルからなる組成物に多官能イソシアネート化合物を反応させた樹脂組成物が提案されている。しかし、ポリ乳酸は剛性の高いポリマーであるため、ポリ乳酸成分の比率が高い場合にはその柔軟化には限界がある。  
10

【0007】

さらに、特許文献4には、ポリ乳酸と融点が80～250℃の生分解性を有する脂肪族ポリエステルと可塑剤とからなる樹脂組成物にて形成されたフィルムやシートが開示されており、特許文献5には、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族ポリエステルと可塑剤とからインフレーションフィルムを製膜する方法が開示されている。これらの方法では、ポリ乳酸にポリ乳酸よりも柔軟な脂肪族ポリエステルを配合し、さらに可塑材を配合することでポリ乳酸系フィルムに柔軟性や耐衝撃性を付与しているが、ポリ乳酸の可塑化を目的として配合された可塑剤は、結晶性の高い脂肪族ポリエステルにも分配されるため、フィルムの形成過程において脂肪族ポリエステルに分配された可塑剤がブリードアウトして、フィルムへの印刷時にインクがのらず印刷できなかったり、インクが流出あるいは剥がれ落ちてしまうという問題が発生する。  
20

【0008】

そこで、本発明者等は上記のような問題を解決するものとして、ポリ乳酸とガラス転移温度0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの配合割合を、(ポリ乳酸)／(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル)=95／5～30／70(質量%)の範囲に規定し、その合計100質量部に対し、可塑剤が1～30質量部、無機質充填材が0.5～40質量部の割合で配合したフィルムが柔軟性や耐衝撃性、可塑剤の耐ブリードアウト性、印刷適性に優れることを見出した(特許文献6)。ところがこのフィルムをヒートシールして袋にした場合、ヒートシール伸びが小さく、袋内物の荷重をフィルムが吸収できず、破袋してしまうことがあり、袋として使用する場合には問題が発生することがあった。  
30

【0009】

【特許文献1】

特許第3105020号公報

【特許文献2】

特開平9-111107号公報

【特許文献3】

特開平10-17756号公報

【特許文献4】

特開平11-116788号公報

【特許文献5】

特開2000-273207号公報

【特許文献6】

特開2002-327107号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記問題点を解決し、生分解性を有し、柔軟性に優れ、可塑剤のブリードアウトを抑制して製膜性に優れ、しかも適度なヒートシール伸びを有するポリ乳酸系フィルムを  
50

提供するものである。

**【0011】**

**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。すなわち本発明は、ポリ乳酸と、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと、可塑剤と、無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物からなるポリ乳酸系フィルムであって、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとが(ポリ乳酸)／(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル)=40／60～10／90(質量%)の範囲で配合され、前記ポリ乳酸と前記生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、可塑剤が0.5～1.5質量部、無機質充填材が1～40質量部の範囲で配合され、フィルムのヒートシール伸びが150～300%であるポリ乳酸系フィルムを要旨とするものである。  
10

**【0012】**

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤と無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物にて形成される必要がある。ポリ乳酸を使用することでフィルムに生分解性を付与できる。また、ポリ乳酸に、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤とを配合することで、室温で硬くて脆いという性質を有するポリ乳酸に柔軟性と耐衝撃性とを付与できる。また、ポリ乳酸に可塑剤を配合するだけでは、可塑剤がブリードアウトしやすくなるが、結晶性の低い生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルを配合することで可塑剤のブリードアウトが抑制されるため、良好な製膜性が得られ、フィルムに印刷を施してもインクが流出したり剥がれたりすることなく良好な印刷性が得られる。また、可塑剤と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルにより樹脂組成物の結晶性が低下し軟化するが、本発明では無機質充填材が配合されているため、この無機質充填材が結晶核剤となり良好な製膜性が得られ、また、製膜時のフィルムのプロッキングの抑制と滑り性の付与が実現できる。  
20

**【0013】**

本発明におけるポリ乳酸としては、乳酸の構造単位がL-乳酸であるポリL-乳酸、構造単位がD-乳酸であるポリD-乳酸、L-乳酸とD-乳酸との共重合体であるポリDL-乳酸、またはこれらの混合体が挙げられ、数平均分子量が8万～15万であるものが好ましい。  
30

**【0014】**

また、可塑剤のブリードアウトの抑制と、ポリ乳酸の結晶化による製膜安定性の確保を考慮すると、ポリ乳酸として結晶性ポリ乳酸と非晶性ポリ乳酸とを併用することが好ましい。ここでいう結晶性ポリ乳酸とは、140～175℃の範囲の融点を有するポリ乳酸樹脂を指し、非晶性ポリ乳酸とは実質的に融点を保有しないポリ乳酸樹脂を指す。結晶性ポリ乳酸と非晶性ポリ乳酸との配合割合は、質量比で(結晶性ポリ乳酸)/(非晶性ポリ乳酸)=40/60～90/10(質量%)の範囲にあることが好ましい。結晶性ポリ乳酸の配合割合が40質量%未満であると、ポリ乳酸の結晶化に劣るため安定した製膜が行えない。一方、結晶性ポリ乳酸の割合が90質量%を超えると、可塑剤を保持できなくなり、製膜時あるいは製膜後に可塑剤のブリードアウトが生じてしまう。  
40

**【0015】**

本発明における生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルは、ポリエステルの構成成分に芳香族ジカルボン酸を使用したものであり、そのガラス転移温度は、柔軟性を考慮すると0℃以下である必要がある。ガラス転移温度が0℃よりも高いと、フィルムに十分な柔軟性を付与できなくなる。

**【0016】**

従来の生分解性脂肪族ポリエステルでは、ポリエステルを構成するジカルボン酸成分は脂肪族のジカルボン酸であったため、得られる樹脂の融点は一般的な加工方法における臨界

10

20

30

40

50

加工温度と考えられる100℃程度まで下降した。また、柔軟性の付与を目的として例えればアジピン酸などの成分を多量に共重合すると、さらに融点降下が生じて樹脂の加工性が悪化したため、柔軟性の付与を目的とした成分をあまり共重合できなかった。そのため、得られる脂肪族ポリエステル樹脂の融点は降下するが結晶性はさほど低下せずに結晶性の高い樹脂となり、可塑剤を添加した場合に、可塑剤を十分保持できずにブリードアウトが生じていた。しかし、本発明において使用される生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルは、上述のようにポリエステルの構成成分に芳香族ジカルボン酸も使用しているため、融点降下を誘発する脂肪族ジカルボン酸を脂肪族ポリエステルの場合よりも多量に共重合しても樹脂の融点は100℃程度を保ち、樹脂の加工性に悪影響を及ぼすことがなく、しかも、結晶性を著しく低下させ、かつ非常に柔軟性にたけた樹脂設計が可能となる。このように、本発明における生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルは、従来より使用されている脂肪族ポリエステルよりも柔軟性に優れ、可塑剤の保持も格段に向上し、耐ブリードアウト性を改善できるものである。

## 【0017】

本発明における生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られるものが使用でき、なかでも結晶融解熱量が25J/g以下であるものが好ましい。生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの結晶融解熱量が25J/gを超えると、樹脂の結晶性向上による非晶領域の低下にともない可塑剤を保持できなくなり、可塑剤のブリードアウトが著しくなる。

## 【0018】

このような生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルを構成する脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどがあり、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などがあり、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン酸などが挙げられる。そして、これらからそれぞれ1種類以上選んで重縮合することにより目的とする生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルが得られ、必要に応じて多官能のイソシアネート化合物により架橋することもできる。

## 【0019】

本発明における可塑剤は、上記のポリ乳酸と生分解性脂肪族-芳香族ポリエステルとに分配され働くものである。生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの結晶性が高い、すなわち結晶融解熱量が大きい場合には、この結晶化にともなう排除体積効果と非晶領域の絶対的な不足によって可塑剤のブリードアウトが生じ、樹脂中に可塑剤を保持することが困難となる。そこで、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジカルボン酸成分の共重合組成比によって得られる樹脂の結晶融解熱量は異なるが、本発明においては、上述のようにガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族ポリエステル共重合体の結晶融解熱量を25J/g以下とすることで、可塑剤のブリードアウトを抑制できる。

## 【0020】

本発明における可塑剤としては、ポリ乳酸と、生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルに対して相溶し、かつ、不揮発性であり、環境問題などの観点から無毒性で、さらにはFDA(Food and Drug Administration)に合格しているものが好ましい。具体的には、エーテルエステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤である。エーテルエステル系可塑剤の具体例としては、ビスマチルジエチレングリコールアジペート、ビスフチルジエチレングリコールアジペートなどである。また、オキシ酸エステル系可塑剤の具体例としては、アセチルクエン酸トリブチルなどが挙げられ、これら可塑剤は2種類以上を混合して使用することもできる。

## 【0021】

本発明における無機質充填材は、結晶核剤および滑剤として作用するものである。すなわち、ポリ乳酸と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとからなる樹脂成分に可塑剤を配合するだけでは樹脂の可塑化に伴いフィルムの溶融張力が低下して製膜性が低下し、

10

20

30

40

50

フィルムのプロッキングなどが発生するが、さらに加えて無機質充填材を配合することで製膜時のプロッキングの抑制と滑り性の付与が行える。

【0022】

本発明における無機質充填材としては、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、マイカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、ゼオライト、クレー、ガラスビーズなど一般的な無機質充填材が挙げられるが、特にタルクはポリ乳酸の結晶核剤として最も効果を発揮するため好ましい。この無機質充填材には有機滑剤を併用してもよく、有機滑剤の具体例としては、例えば、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィンなどの脂肪族炭化水素系滑剤、ステアリン酸、ラウリル酸、ヒドロキシステアリン酸、硬化ひまし油などの脂肪酸系滑剤、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドなどの脂肪酸アミド系滑剤、ステアリン酸アルミ、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなどの炭素数12～30の脂肪酸金属塩である金属石鹼系滑剤、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどの多価アルコールの脂肪酸（部分）エステル系滑剤、ステアリン酸ブチルエステル、モンタンワックスなどの長鎖エステルワックスである脂肪酸エステル系滑剤、またはこれらを複合した複合滑剤などが挙げられる。10

【0023】

本発明のフィルムを構成するポリ乳酸とガラス転移温度0℃以下の生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステルとの配合割合は、質量比で、（ポリ乳酸）／（生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステル）=40／60～10／90（質量%）の範囲であることが必要である。ポリ乳酸含有成分が40質量%を超えると、得られるフィルムをヒートシールして作製した袋ではヒートシール伸びが著しく小さくなり、袋内物の荷重に耐えられなくなり容易にシール部より破袋してしまい好ましくない。ポリ乳酸含有成分が10質量%未満であると、脂肪族－芳香族共重合ポリエステル成分が組成物中に多く成りすぎ、それに伴いフィルムの伸びも大きくなりすぎることにより、袋やレジ袋にした場合取手部に大きな伸びが発現し、重量物を入れるとフィルムが伸びすぎて実用上問題となるので好ましくない。また、極端に分解が遅くなるため、コンポスト装置などによる分解処理では攪拌翼にフィルムが絡みつきコンポスト装置を破損する恐れがあるため好ましくない。従って、ポリ乳酸とガラス転移温度0℃以下の生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステルとの配合割合は、質量比で（ポリ乳酸）／（生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステル）=29／71～15／85（質量%）であることがより好ましく、25／75～15／85（質量%）であることがさらに好ましい。20

【0024】

可塑剤の配合割合は、ポリ乳酸と生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、0.5～1.5質量部であることが必要である。可塑剤の含有比率が0.5質量部未満であると、ポリ乳酸のガラス転移温度の低下がほとんど見られないため、得られたフィルムは柔軟性が不足し、袋やマルチフィルムなど柔軟性を必要とする分野には適さなくなる。また、可塑剤の含有比率が1.5質量部を超えるとポリ乳酸のガラス転移温度が低下しすぎて得られるフィルムの加水分解速度を急速に促進させるため製品寿命が短くなりすぎてしまう。さらに、ヒートシールの際にブリードした可塑剤によりシール性を悪化する可能性がある。従って、可塑剤の配合割合は1～10質量部であることがより好ましい。30

【0025】

無機質充填材の配合割合は、ポリ乳酸と生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステルとの合計100質量部に対し、1～40質量部の範囲にあることが必要である。無機質充填材の含有比率が1質量部未満であると、無機質充填材が有す結晶核剤的効果が現れないため、製膜におけるフィルムの溶融張力の不足により製膜が困難となるだけでなく、フィルム自体の滑り性や耐プロッキング性に劣り、後加工などの加工上の問題が生じる可能性がある。一方、無機質充填材の含有比率が40質量部を超えると、得られるフィルムの物性40

、特に引き裂き強力、ヒートシール強力などが著しく低下し実用上問題となる。従って、無機質充填材の配合割合は10～30質量部であることが好ましく、10～20質量部であるとさらに好ましい。

#### 【0026】

本発明のポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸、生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステル、可塑剤、および無機質充填材が上記割合で配合された樹脂組成物からなるので、フィルムのヒートシール伸びを150～300%とすることができる。ヒートシール伸びが150%未満であると、フィルムを袋として使用する時に、ヒートシール部分が破袋の原因になる可能性があり、また、ヒートシール伸びが300%を超えると実用上使用し難いという問題がある。

10

#### 【0027】

なお、本発明のポリ乳酸系フィルムを構成する樹脂組成物には、製膜時の溶融張力の低下を抑制する目的で、必要に応じて有機過酸化物などの架橋剤および架橋助剤を併用して樹脂組成物に軽度の架橋を施してもよい。

#### 【0028】

架橋剤の具体例としては、n-ブチル-4, 4-ビス-t-ブチルパーオキシバリレート、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシリパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-t-ブチルパーオキシヘキシン-3などの有機過酸化物、無水フタル酸、無水マレイン酸、トリメチルアジピン酸、無水トリメリット酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸、蟻酸リチウム、ナトリウムメトキシド、プロピオン酸カリウム、マグネシウムエトキシドなどの金属錯体、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステルなどのエポキシ化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物などが挙げられる。

20

#### 【0029】

架橋助剤の具体例としては、グリシジルメタクリレート、ノルマルーブチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

30

#### 【0030】

また、本発明のポリ乳酸系フィルムを構成する樹脂組成物には、用途に応じて紫外線防止剤、光安定剤、防曇剤、防霧剤、帯電防止剤、難燃剤、着色防止剤、酸化防止剤、充填材、顔料など上記以外の添加剤も添加できる。

#### 【0031】

以下に本発明のフィルムの製造方法について、一例を挙げて説明する。まず、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステルと可塑剤と無機質充填材とを所定量だけ配合して、2軸混練押し出し機にて溶融混練し、コンパウンドペレットを作製する。コンパウンドペレットを乾燥した後、インフレーション製膜法によりフィルム化する。すなわち、乾燥後のコンパウンドペレットを1軸混練押し出し機に投入し、溶融したポリマーを丸ダイからチューブ状に引き上げ、空冷しながら同時に風船状に膨らまして製膜する方法、あるいは、丸ダイより溶融ポリマーを円筒状に冷却水とともに下方へ押し出した後、一旦折り畳み、それを上方へ引き上げ、次いで加熱しながら風船状に膨らまして製膜・フィルム化する方法を採用することができる。2軸混練押し出し機のポリマー溶融温度は、ポリ乳酸の溶融温度210～240℃の温度範囲で適時選択され、1軸混練押し出し機におけるコンパウンドペレットのポリマーの溶融温度は、ポリ乳酸のL-乳酸とD-乳酸の組成比、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステルの融点や配合量、および可塑剤の配合量を考慮して適時選択されるが、通常は、160℃～200℃の温度範囲である。

40

50

## 【0032】

なお、本発明のポリ乳酸系フィルムを製造する前段階でのコンパウンドペレットの製造時に、必要に応じて架橋剤、架橋助剤、有機滑剤などを添加することもできる。加えて、フィルムの製造時にも、必要に応じて添加剤をフィルム物性に影響を与えない程度に加えてよい。

## 【0033】

## 【実施例】

次に、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における各種物性値の測定は以下の方法により実施した。

(1) 結晶融解熱量 (J/g) : パーキンエルマー社製の示差走査熱量計 DSC-7型を用いて、昇温速度を 20°C/分で測定し、得られた融解吸熱曲線のピークより求めた。

(2) 引張強度 (MPa) および引張伸度 (%) : JIS K-7127に記載の方法に準じて測定した。

(3) 引張弾性率 (GPa) : フィルムの柔軟性の指標となるものであり、JIS K-7127に記載の方法に準じて測定した。

(4) ヒートシール強度 (N/15mm) およびヒートシール伸び (%) : 幅 15mm、長さ 100mm の短冊状フィルム 2 枚を重ね合わせ、1mm 幅のヒートシールバーがフィルムの長辺に直交するようにセットし、温度 140°C、圧力 0.2 MPa で、1 秒間ヒートシールした。ヒートシールしたフィルムを、島津製作所製オートグラフを用い、JIS K-6854 に準じて、剥離速度 300mm/分で剥離を行ない、測定値のピーク値をヒートシール強度とし、その時の試料長さを L<sub>1</sub> とした。ヒートシール伸びは下記式により求めた。

$$\text{ヒートシール伸び (\%)} = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

ただし、L<sub>0</sub> は測定前の試料長である。

(5) 可塑剤のブリード性およびフィルムのプロッキング性：インフレーション法により作製されたフィルムについて、JIS Z 0219 に記載の方法に準じて 80°C、荷重 500g の条件下に保持したときの可塑剤のブリード性を以下のように評価した。

○：ブリードアウトは見られなかった

△：ややブリードアウトが見られた

×：ブリードアウトが顕著に見られた

また、フィルムのプロッキング性を以下のように評価した。

○：プロッキングは見られなかった

△：ややプロッキングが見られた

×：完全にプロッキングした

## 【0034】

## 実施例 1

ポリ乳酸として、D-乳酸の含有量が 1.2 モル % で質量平均分子量が 20 万の結晶性ポリ乳酸（カーギル・ダウ社製 ネイチャーワークス）80 質量部と、D-乳酸の含有量が 10 モル % で質量平均分子量が 20 万の非晶性ポリ乳酸（カーギル・ダウ社製 ネイチャーワークス）20 質量部とを配合したものを用いた。

## 【0035】

このポリ乳酸 35 質量部とガラス転移温度が -30°C の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとして結晶融解熱量が 15 J/g のポリブチレンアジペートテレフタレート (BASF 社製 エコフレックス F) 65 質量部との合わせて 100 質量部に対し、可塑剤としてビスマルジエチレングリコールアジペート (大八化学社製 MXA) 4 質量部と、無機質充填材として平均粒子径が 2.75 μm のタルク (林化成社製 MW HS-T) 15 質量部とが配合されるよう計量し、2 軸押出混練機 (日本製鋼所社製 型番 T EX 44α) を用いて溶融混練し、押出温度 230°C にてポリ乳酸系コンパウンド原料を作製した。

10

20

30

40

50

**【0036】**

次いでこのポリ乳酸系コンパウンド原料を直径100mmの口径を有するサーチューラーダイを装着したスクリュー径50mmの一軸押出機（トミー機械工業社製）を用いて、設定温度190℃にて溶融押出を行い、ダイより吐出された溶融樹脂組成物を空気圧によって膨張させると同時にエアリングによる空冷をしながらチューブ状のフィルムに成形した。組成物のフィルム化は、25～30℃に温調された環境下で実施した。

**【0037】**

このチューブ状のフィルムをダイ上部に設置された一組のピンチロールによって20m/minの速度で引き取りを行い、約7秒の冷却時間を経た後、チューブ状のフィルムをピンチロールによってニップし、巻き取り機によって100m巻き取り、厚みが30μm、フィルム折り幅が250mmであるフィルムを作成した。得られたフィルムの物性等を表1に示す。

**【0038】****実施例2～5、比較例1～4**

ポリ乳酸、ガラス転移温度が-30℃の脂肪族-芳香族共重合ポリエステル、可塑剤、および無機質充填材を表1に示した量に変更した以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムの各種物性値を表1に示す。なお、実施例4においては、可塑剤としてアセチルケン酸トリプチル（田岡化学社製 ATBC）を使用した。また比較例1では、脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの代わりに、脂肪族ポリエステルであるポリブチレンサクシネートアジペート（昭和高分子社製 ビオノーレ#3001、結晶融解熱量45J/g）を用いた。さらに比較例2では、コンパウンド原料を作製する際の溶融混練温度を160℃とし、またフィルム化の溶融押出に際しては、単軸押出機の設定温度を155℃とした。

20

**【0039】****比較例5**

無機質充填材を全く使用しなかった以外は、実施例1と同様の組成・配合比にてコンパウンドを行った。ペレット化する際、プロッキングが激しく、また、このペレットを用いて実施例1と同様にして製膜したところ、チューブの溶融張力が不足しているためチューブが安定せず幅斑を生じ、しかもチューブ状のフィルムをピンチロールによってニップした後のフィルムはプロッキングして全く口開きのできないものであった。

30

**【0040】****【表1】**

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成・質量部										
ポリ乳酸 (結晶性がり乳酸/ 非晶性ポリ乳酸)	35 80/20	25 80/20	15 80/20	35 80/20	29 80/20	35 80/20	—	35 80/20	60 70/30	35 80/20
脂肪族一芳香族 共重合ポリエステル	エコフレックス 65	エコフレックス 75	エコフレックス 85	エコフレックス 65	エコフレックス 71	PBSA 65	エコフレックス 100	エコフレックス 65	エコフレックス 40	エコフレックス 65
可塑剤	MXA 4	MXA 3	MXA 2	ATBC 8	MXA 4	MXA 4	MXA 4	—	MXA 8	MXA 4
無機質充填材	タルク 1.5	タルク 10	タルク 8	タルク 15	タルク 15	タルク 15	タルク 15	タルク 15	タルク 15	タルク —
厚み(μm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	—
引張強度 (MPa)	MD TD 40	MD TD 30	MD TD 38	MD TD 26	MD TD 36	MD TD 40	MD TD 42	MD TD 15	MD TD 40	MD TD —
引張伸度 (%)	MD TD 300	MD TD 300	MD TD 500	MD TD 600	MD TD 700	MD TD 550	MD TD 280	MD TD 33	MD TD 10	MD TD 30
引張弾性率 (GPa)	MD TD 1.0	MD TD 0.8	MD TD 0.6	MD TD 0.9	MD TD 0.95	MD TD 1.5	MD TD 350	MD TD 1000	MD TD 300	MD TD 310
ヒートシール強度 (N/15mm)	8.0	9.0	9.0	6.5	9.0	5.0	4.0	0.08	1.5	1.0
ヒートシール伸び (%)	225	275	290	250	250	100	500	—	5.5	—
可塑剤のブリード性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
フィルムのブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—

MXA:ビスマチルジエチレングリコールアジペート、ATBC:アセチルクエン酸トリプチル、  
PBSA:ポリブチレンサクシネートアジペート(ビオノーレ)

## 【0041】

実施例1～5で得られたフィルムは、ポリ乳酸と、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族一芳香族共重合ポリエステルと、可塑剤と、無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物にて形成されていたため、前記の生分解性脂肪族一芳香族共重合ポリエステルと可塑剤とにより機械的特性に優れ、柔軟で、可塑剤のブリードアウトを見られず、ヒートシール伸びも適度にあるフィルムであった。

比較例1は、生分解性脂肪族一芳香族共重合ポリエステルの代わりに、脂肪族ポリエステルを用いたため、樹脂の結晶性が高くなり、可塑剤を十分保持できずブリードアウトが見

られた。この結果、得られたフィルムはヒートシール性（強力・伸び）に劣るものであった。

比較例2は、ポリ乳酸を全く用いなかったため、フィルム自体の伸度およびヒートシール伸びが高すぎて実用上問題であった。

比較例3は、可塑剤が配合されていなかったため、得られたフィルムは柔軟性に劣るとともに、チューブニップ時に発現するシワが、フィルムが硬いために回復せず、得られたフィルムはシワが多発したもので製品上問題であった。

比較例4は、フィルムを構成する生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの含有量が少なかったため、ヒートシール伸びが極めて小さく、使用時の破袋の原因となる恐れがあった。

10

#### 【0042】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、ポリ乳酸、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル、可塑剤、および無機質充填材を構成成分とし、各々が所定量配合されたフィルムは、可塑剤のブリードアウトもなく、ヒートシールした際のシール伸びがある程度顕在するため、シール部に加わる応力やストレスをシール強力だけでなく伸びにおいても吸収でき、袋形状での実用特性に優れている。また、このフィルムは生分解性であり、自然環境下で分解するため、ゴミ袋、レジ袋、コンポストバッグ、肥料袋、米袋などの比較的厚みの薄い袋から重袋にいたるまでの袋類、新聞・雑誌包装、野菜包装、食品包装、使い捨ておむつや衛生材料などの商品の包装、ポケットティッシュに用いられる包装フィルム、ラップフィルムなどの包装材料、紙とのラミネート材料、シーラント材料、使い捨ておむつや衛生材料のパックシート、使い捨て手袋、施設園芸ハウスの外張り用・内張り用、トンネルハウス用、マルチフィルムといった農業用フィルムなどの幅広い用途に利用することが可能となり、ゴミ、廃棄の問題を有さない地球に優しい実用的なフィルムとして極めて有用である。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
// C 08 L 101/16

F I  
C 08 L 101/16

テーマコード (参考)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-315659**  
(43)Date of publication of application : **11.11.2004**

---

(51)Int.CI.

**C08L 67/04**  
**C08J 5/18**  
**C08K 3/00**  
**C08K 5/10**  
**C08L 67/02**  
**// C08L101/16**

---

(21)Application number : **2003-111625**  
(22)Date of filing : **16.04.2003**

(71)Applicant : **UNITIKA LTD**  
(72)Inventor : **NISHIMURA HIROSHI**

---

## **(54) BIODEGRADABLE POLYESTER FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactate film having biodegradability, excellent flexibility, excellent film forming properties attained by the inhibition of plasticizer bleed-out, and has a suitable heat seal elongation.

SOLUTION: The method for producing the polylactate film comprises mixing polylactic acid with a biodegradable aliphatic/aromatic copolyester of a glass transition temperature of 0°C or lower in such a mixing ratio that (the polylactic acid)/(the biodegradable aliphatic/aromatic copolyester) is in the range of 40/60 to 10/90 (by mass%), compounding 100 pts. mass (in total) polylactic acid and biodegradable aliphatic/aromatic copolyester with 0.5 to 15 pts. mass plasticizer and 1-40 pts. mass inorganic filler to form a resin composition, melting the resin composition by heating, and forming the melt into a film by inflation.

---

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP02004315659A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004315659 A

TITLE: BIODEGRADABLE POLYESTER FILM AND METHOD FOR  
PRODUCING  
THE SAME

PUBN-DATE: November 11, 2004

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISHIMURA, HIROSHI	N/A

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UNITIKA LTD	N/A

APPL-NO: JP2003111625

APPL-DATE: April 16, 2003

INT-CL (IPC): C08L067/04, C08J005/18 , C08K003/00 , C08K005/10 ,  
C08L067/02  
, C08L101/16

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactate film having biodegradability, excellent flexibility, excellent film forming properties attained by the inhibition of plasticizer bleed-out, and has a suitable heat seal elongation.

SOLUTION: The method for producing the polylactate film comprises mixing  
polylactic acid with a biodegradable aliphatic/aromatic copolyester  
of a glass transition temperature of 0°C or lower in such a mixing ratio that (the polylactic acid)/(the biodegradable aliphatic/aromatic copolyester) is in the range of 40/60 to 10/90 (by mass%), compounding 100 pts. mass (in

total)  
polylactic acid and biodegradable aliphatic/aromatic copolyester with  
0.5 to 15  
pts. mass plasticizer and 1-40 pts. mass inorganic filler to form a  
resin  
composition, melting the resin composition by heating, and forming  
the melt  
into a film by inflation.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the polylactic acid system film excellent in the bleed out-proof nature of a plasticizer, and heat-sealing nature.

**[0002]****[Description of the Prior Art]**

The film used as bags, such as a garbage bag, a register bag, and a compost bag, and wrapping, such as a newspaper, a magazine, and food, is wanted to be formed in a biodegradability polymer in connection with a rise of the social need about environmental preservation in recent years. It exists in a nature widely especially, and since it is comparatively cheap thermoplastics while the melting point is 140-175 degrees C to animals and plants or men and beasts and having sufficient thermal resistance, harmless polylactic acid is expected as a biodegradability polymer excellent in practicality.

**[0003]**

However, since the film which consists of polylactic acid is inferior to flexibility or shock resistance, the film which still fitted practical use is not obtained, but the improvement of such physical properties is called for.

**[0004]**

Then, the approach of blending a plasticizer with polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, and urging plasticization of a resin constituent to the patent reference 1, in order to improve the flexibility of a polylactic acid system film and shock resistance, and creating a film is proposed. However, in order to give the flexibility adapted to practical use to a resin constituent The plasticizer of a considerable amount must be blended to polylactic acid. Since a good plasticizer has very little compatibility with polylactic acid further originally, If the plasticizer of a considerable amount is blended and film-ized as mentioned above, bleed out of almost all the plasticizers will be carried out. Even if blocking cannot occur at the time of film production of a film, or ink cannot get at the time of printing of a film, and it cannot print or it is able to print, there is a problem that ink flows out.

**[0005]**

The cup a polylactic acid system polymer and glass transition temperature carried out [ the cup ] the vacuum forming to the patent reference 2 on the other hand using the sheet which consists of biodegradability aliphatic series polyester which is 0 degree C or less is indicated. Although it is indicated that this cup is excellent in shock resistance, when the thickness of a sheet is thin, that impact strength is insufficient like bags, such as a garbage bag and a compost bag, for example.

**[0006]**

Moreover, the resin constituent which made the polyfunctional isocyanate compound react to the constituent which becomes the patent reference 3 from polylactic acid and aliphatic series polyester as an approach of raising flexibility, without performing extension processing to a polylactic acid system film is proposed. However, since polylactic acid is a rigid high polymer, when the ratio of a polylactic acid component is high, there is a limitation in the flexible-ization.

**[0007]**

Furthermore, the film and sheet which were formed with the resin constituent which becomes the patent reference 4 from polylactic acid, the aliphatic series polyester which has the biodegradability whose melting point is 80-250 degrees C, and a plasticizer are indicated, and the approach polylactic acid and glass transition temperature produce a tubular blown film from biodegradability aliphatic series polyester 0 degree C or less and a plasticizer is indicated by the patent reference 5. Although flexibility and shock resistance are given to the polylactic acid system film by these approaches by blending aliphatic series polyester more flexible than polylactic acid with polylactic acid, and blending a plasticizer further The plasticizer blended for the purpose of plasticization of polylactic acid Since it is distributed also to crystalline high aliphatic series polyester, the plasticizer which set like the formation fault of a film and was distributed to aliphatic series polyester carries out bleed out. The problem that ink will not be able to get and will not be able to print, or will flow out or separate and ink will fall at the time of printing to a film occurs.

**[0008]**

this invention person etc. as what solves the above problems then, the blending ratio of coal of polylactic acid and biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester with a glass transition temperature of 0 degree C or less

(Polylactic acid) It specifies in the range of /(biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester) =95 / 5 - 30/70 (mass %). The film which 1 - 30 mass section and a minerals filler blended [ the plasticizer ] at a rate of 0.5 - 40 mass section found out excelling in flexibility, shock resistance and the bleed out-proof nature of a plasticizer, and a printability to the a total of 100 mass section (patent reference 6). However, when it may be small, and a film cannot absorb the load of \*\*\*\*\*\*, but heat-sealing elongation may carry out bag tearing, when this film is heat sealed and it is made a bag, and using it as a bag, the problem might occur.

[0009]

[Patent reference 1]

The patent No. 3105020 official report

[Patent reference 2]

JP,9-111107,A

[Patent reference 3]

JP,10-17756,A

[Patent reference 4]

JP,11-116788,A

[Patent reference 5]

JP,2000-273207,A

[Patent reference 6]

JP,2002-327107,A

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention solves said trouble, has biodegradability, is excellent in flexibility, controls the bleed out of a plasticizer, is excellent in film production nature, and offers the polylactic acid system film which moreover has moderate heat-sealing elongation.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons result in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. Polylactic acid and glass transition temperature this invention Namely, biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester 0 degree C or less, It is the polylactic acid system film which consists of a resin constituent which makes a plasticizer and a minerals filler a constituent. Biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester 0 degree C or less is blended with polylactic acid for glass transition temperature in (polylactic acid) / (biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester) =40 / 60 - 10/90 (mass %). As opposed to the 100 in all mass section of said polylactic acid and said biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester 0.5 - 15 mass section and a minerals filler are blended in the range of 1 - 40 mass section, and a plasticizer makes a summary the polylactic acid system film whose heat-sealing elongation of a film is 150 - 300%.

[0012]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, this invention is explained to a detail. The polylactic acid system film of this invention needs to be formed with the resin constituent with which polylactic acid and glass transition temperature make a constituent biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, a plasticizer, and a minerals filler 0 degree C or less. Biodegradability can be given to a film by using polylactic acid. Moreover, flexibility and shock resistance can be given to the polylactic acid which has the property in which it is hard and weak, at a room temperature because glass transition temperature blends biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester and a plasticizer 0 degree C or less with polylactic acid. Moreover, only by blending a plasticizer with polylactic acid, although it becomes easy to carry out bleed out of the plasticizer, since the bleed out of a plasticizer is controlled by blending crystalline low biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, good film production nature is obtained, and good printing nature is obtained, without ink's flowing out or separating, even if it prints on a film. Moreover, by this invention, although the crystallinity of a resin constituent falls by the plasticizer and biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester and it softens, since the minerals filler is blended, this minerals filler serves as a crystalline-germ agent, and good film production nature is obtained, and it slides with control of blocking of the film at the time of film production, and sexual grant can be realized.

[0013]

As polylactic acid in this invention, the Pori L-lactic acid whose structural unit of a lactic acid is L-lactic acid, the Pori D-lactic acid whose structural unit is D-lactic acid, the Pori DL-lactic acids which are the copolymers of L-lactic acid and D-lactic acid, or these mixtures are mentioned, and that whose number average molecular weight is 80,000-150,000 is desirable.

[0014]

Moreover, when reservation of the film production stability by control of the bleed out of a plasticizer and crystallization of polylactic acid is taken into consideration, it is desirable to use together crystalline polylactic acid and amorphous polylactic acid as polylactic acid. Crystalline polylactic acid here points out the polylactic resin which has the melting point of the range of 140-175 degrees C, and amorphous polylactic acid points out the polylactic resin which does not hold the melting point substantially. As for the blending ratio of coal of crystalline polylactic acid and \*\*\*\*\* polylactic acid, it is desirable that it is in

the range of (crystalline polylactic acid) / (amorphous polylactic acid) =40 / 60 - 90/10 (mass %) with a mass ratio. Film production stabilized since it was inferior to crystallization of polylactic acid in the blending ratio of coal of crystalline polylactic acid being under 40 mass % cannot be performed. On the other hand, if the rate of crystalline polylactic acid exceeds 90 mass %, it becomes impossible to hold a plasticizer and the bleed out of a plasticizer will arise after the time of film production, or film production.

[0015]

The biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester in this invention needs to use aromatic series dicarboxylic acid for the constituent of polyester, and the glass transition temperature needs to be 0 degree C or less, if flexibility is taken into consideration. When glass transition temperature is higher than 0 degree C, it becomes impossible to give sufficient flexibility for a film.

[0016]

With conventional biodegradability aliphatic series polyester, since the dicarboxylic acid component which constitutes polyester was dicarboxylic acid of aliphatic series, the melting point of the resin obtained descended to about 100 degrees C considered to be the critical working temperature in the general processing approach. Moreover, since melting point lowering arose further and the workability of resin got worse when components, such as an adipic acid, were copolymerized so much for the purpose of grant of flexibility, the component aiming at grant of flexibility has seldom been copolymerized. Therefore, although the melting point of the aliphatic series polyester resin obtained descended, when it became crystalline high resin, without falling so much and a plasticizer was added, bleed out had produced crystallinity, without the ability holding a plasticizer enough. However, since the biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester used in this invention is also using aromatic series dicarboxylic acid for the constituent of polyester as mentioned above, even if it copolymerizes the aliphatic series dicarboxylic acid which induces melting point lowering so much more than the case of aliphatic series polyester, the resin design of the melting point of resin which about 100 degrees C was maintained, it did not have a bad influence on the workability of resin, and crystallinity was moreover reduced remarkably, and excelled in flexibility very much is attained. thus, rather than the aliphatic series polyester currently used conventionally, the biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester in this invention is excellent in flexibility, maintenance of a plasticizer is also boiled markedly, and it improves, and can improve bleed out-proof nature.

[0017]

What condenses aliphatic series diol, aromatic series dicarboxylic acid, and aliphatic series dicarboxylic acid, and is obtained as biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester in this invention can be used, and that whose amount of crystal heat of fusions is 25 or less J/g especially is desirable. If the amount of crystal heat of fusions of biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester exceeds 25 J/g, it will become impossible to hold a plasticizer with the fall of the amorphous area by the crystal disposition top of resin, and the bleed out of a plasticizer will become remarkable.

[0018]

As aliphatic series diol which constitutes such biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, there is ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc., as aromatic series dicarboxylic acid, there are a terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, etc., and a succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dodecanoic acid, etc. are mentioned as aliphatic series dicarboxylic acid. And by choosing one or more kinds from these, respectively, and carrying out a polycondensation, the biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester made into the purpose is obtained, and a bridge can also be constructed with the isocyanate compound of many organic functions if needed.

[0019]

The plasticizer in this invention is distributed to the above-mentioned polylactic acid and biodegradability aliphatic series-aromatic polyester, and works. When the amount of crystal heat of fusions is large, the excluded volume effect accompanying this crystallization and the absolute thing of an amorphous area for which the bleed out of a plasticizer therefore arises insufficient and a plasticizer is held in resin become [ the crystallinity of biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester ] high difficult. Then, although the amounts of crystal heat of fusions of the resin obtained by the copolymerization presentation ratio of an aromatic series dicarboxylic acid component and an aliphatic series dicarboxylic acid component differ, in this invention, they are that glass transition temperature makes the amount of crystal heat of fusions of a biodegradability aliphatic series-aromatic polyester copolymer 0 degree C or less 25 or less J/g as mentioned above, and can control the bleed out of a plasticizer.

[0020]

As a plasticizer in this invention, polylactic acid and the thing which it dissolves to biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester and is nonvolatile, is avirulent from viewpoints, such as an environmental problem, and has passed FDA (Food and Drug Administration) further are desirable. Specifically, they are an ether ester system plasticizer and an oxy acid ester system plasticizer. As an example of an ether ester system plasticizer, they are BISUMECHIRU diethylene-glycol AJIPETO, BISUBUCHIRU diethylene-glycol AJIPETO, etc. Moreover, as an example of an oxy acid ester system plasticizer, acetyl tributyl citrate etc. is mentioned, and these plasticizers can also mix and use two or more kinds.

[0021]

The minerals filler in this invention acts as a crystalline-nucleus agent and lubricant. That is, although the melting tension of a film declines with plasticization of resin, film production nature falls and blocking of a film etc. occurs only by blending a plasticizer

with the resinous principle which consists of polylactic acid and biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, it slides with control of the blocking at the time of film production by in addition blending a minerals filler further, and a sex can be given.

[0022]

As a minerals filler in this invention, although common minerals fillers, such as talc, a silica, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a kaolin, a mica, titanium oxide, an aluminum oxide, a zeolite, clay, and a glass bead, are mentioned, especially talc is desirable in order to demonstrate effectiveness most as a crystalline-nucleus agent of polylactic acid. Organic lubricant may be used together to this minerals filler. As an example of organic lubricant For example, a liquid paraffin, a micro crystallin wax, native paraffin, Aliphatic hydrocarbon system lubricant, such as synthetic paraffin, stearin acid, a lauryl acid, Fatty-acid system lubricant, such as hydroxy stearin acid and hardening castor oil, an erucic-acid amide, Octadecanamide, oleic amide, ethylene bis-octadecanamide, Fatty-acid amide system lubricant, such as ethylene bis-oleic amide and an ethylene bis-lauryl acid amide, The metallic soap system lubricant which is the fatty-acid metal salt of the carbon numbers 12-30 of stearin acid aluminum, lead stearate, calcium stearate, magnesium stearate, etc., The fatty-acid (part) ester system lubricant of polyhydric alcohol, such as a glycerine fatty acid ester and a sorbitan fatty acid ester, The fatty-acid-ester system lubricant which is long-chain ester wax, such as butyl stearate ester and a montan wax, or the compound lubricant which compounded these is mentioned.

[0023]

The blending ratio of coal of the polylactic acid and the biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester with a glass transition temperature of 0 degree C or less which constitute the film of this invention is a mass ratio, and needs to be the range of (polylactic acid) / (biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester) =40 / 60 - 10/90 (mass %). If a polylactic acid component exceeds 40 mass %, with the bag which heat sealed and produced the film obtained, heat-sealing elongation becomes remarkably small, and it becomes impossible to bear the load of \*\*\*\*\*\*, and carries out bag tearing and is not easily more desirable than the seal section. When many aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester components in a constituent change too much that a polylactic acid component is under 10 mass % and the elongation of a film also becomes large too much in connection with it, since a film will be extended too much and it will become a problem practically if big elongation is discovered in the Toride section and a heavy lift is put into it when it is made a bag and a register bag, it is not desirable. Moreover, since there is a possibility of a film getting twisted around a stirring aerofoil in the decomposition processing by compost equipment etc., and damaging compost equipment since decomposition becomes slow extremely, it is not desirable. Therefore, as for the blending ratio of coal of polylactic acid and biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester with a glass transition temperature of 0 degree C or less, it is more desirable that it is (polylactic acid) / (biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester) =29 / 71 - 15/85 (mass %) in a mass ratio, and it is still more desirable that it is 25 / 75 - 15/85 (mass %).

[0024]

The blending ratio of coal of a plasticizer needs to be 0.5 - 15 mass section to the 100 in all mass section of polylactic acid and biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester. Since the fall of the glass transition temperature of polylactic acid is hardly expected for the content ratio of a plasticizer to be under the 0.5 mass section, the obtained film runs short of flexibility and stops fitting the field which needs flexibility, such as a bag and a multifilm. Moreover, if the content ratio of a plasticizer exceeds 15 mass sections, in order to promote quickly the hydrolysis rate of the film with which the glass transition temperature of polylactic acid falls too much, and is obtained, a life cycle will become short too much. Furthermore, seal nature may be got worse with the plasticizer which carried out bleeding on the occasion of heat sealing. Therefore, as for the blending ratio of coal of a plasticizer, it is more desirable that it is 1 - 10 mass section.

[0025]

The blending ratio of coal of a minerals filler needs to be in the range of 1 - 40 mass section to a total of 100 mass sections of polylactic acid and biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester. Since the crystalline-nucleus agent-effectiveness which a minerals filler has as the content ratio of a minerals filler is under 1 mass section does not show up, film production not only becomes difficult with lack of the melting tension of the film at the time of film production, but it may be inferior to the slipping nature and blocking resistance of the film itself, and the problem on processing of post processing etc. may arise. On the other hand, if the content ratio of a minerals filler exceeds 40 mass sections, the physical properties of the film obtained especially tear strength, heat-sealing strength, etc. will decline remarkably, and will pose a problem practically. Therefore, as for the blending ratio of coal of a minerals filler, it is desirable that it is 10 - 30 mass section, and it is still more desirable in it being 10 - 20 mass section.

[0026]

Since polylactic acid, biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, a plasticizer, and a minerals filler consist of a resin constituent blended at an above-mentioned rate, the polylactic acid system film of this invention can make heat-sealing elongation of a film 150 - 300%. When using a film as a bag as heat-sealing elongation is less than 150%, and a heat-sealing part may cause bag tearing and heat-sealing elongation exceeds 300%, there is a problem of being hard to use it practically.

[0027]

In addition, a cross linking agent and bridge formation assistants, such as organic peroxide, may be used together to the resin constituent which constitutes the polylactic acid system film of this invention if needed, and slight bridge formation may be given to it at a resin constituent in order to control the fall of the melting tension at the time of film production.

[0028]

As an example of a cross linking agent, n-butyl -4, a 4-bis--t-butyl par OKISHIBARI rate, Dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, G t-hexyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane, Organic peroxide, such as 2, the 5-dimethyl -2, and 5-t-butyl par OKISHIHEKISHIN -3, Phthalic anhydride, a maleic anhydride, a trimethyl adipic acid, trimellitic anhydride, Multiple-valued carboxylic acids, such as 1, 2, 3, and 4-butane tetracarboxylic acid, a formic acid lithium, Metal complexes, such as sodium methoxide, a propionic-acid potassium, and magnesium ethoxide, Bisphenol A mold diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Epoxy compounds, such as trimethylolpropane triglycidyl ether and terephthalic-acid diglycidyl ester, Isocyanate compounds, such as hexamethylene di-isocyanate, 2, 4-toluene diisocyanate, 2, 6-toluene diisocyanate, xylylene diisocyanate, and diphenylmethane diisocyanate, etc. are mentioned.

[0029]

As an example of a bridge formation assistant, glycidyl methacrylate, normal-butyl methacrylate, hydroxypropyl mono-methacrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, etc. are mentioned.

[0030]

Moreover, to the resin constituent which constitutes the polylactic acid system film of this invention, additives other than the above, such as an ultraviolet-rays inhibitor, light stabilizer, an antifogger, anti-fog agent, an antistatic agent, a flame retarder, a coloring inhibitor, an antioxidant, a filler, and a pigment, can also be added according to an application.

[0031]

An example is given and explained about the manufacture approach of the film of this invention below. First, only the specified quantity blends biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, a plasticizer, and a minerals filler 0 degree C or less, and polylactic acid and glass transition temperature carry out melting kneading with a biaxial kneading extruder, and produce a compound pellet. After drying a compound pellet, it film-izes by the inflation producing-film method. That is, the approach of swelling to the shape of a balloon and film[ film production and ]-izing, while once folding up after extruding a melting polymer below in cooling water to the shape of a cylinder from the approach of swelling to the shape of a balloon at coincidence, and producing a film, while pulling up the polymer which supplied the compound pellet after desiccation to 1 shaft kneading extruder, and was fused to the shape of a tube from a round-head die and carrying out air cooling, or a round-head die, pulling up it upwards and heating subsequently is employable. Although, as for the melting temperature of the polymer of the compound pellet in 1 shaft kneading extruder, the presentation ratio of the L-lactic acid of polylactic acid and D-lactic acid and glass transition temperature are chosen timely in consideration of the melting point and loadings of biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester 0 degree C or less, and the loadings of a plasticizer by choosing the polymer melting temperature of a biaxial kneading extruder timely in a temperature requirement with a melting temperature [ of polylactic acid ] of 210-240 degrees C, it is usually a 160 degrees C - 200 degrees C temperature requirement.

[0032]

In addition, a cross linking agent, a bridge formation assistant, organic lubricant, etc. can also be added if needed at the time of manufacture of the compound pellet in the preceding paragraph story which manufactures the polylactic acid system film of this invention. In addition, an additive may be added to extent which does not affect film physical properties if needed also at the time of manufacture of a film.

[0033]

[Example]

Next, although this invention is concretely explained based on an example, this invention is not limited only to these examples. In addition, measurement of the various physical-properties values in the following examples and the example of a comparison was carried out by the following approaches.

(1) The amount of crystal heat of fusions (J/g) : using differential scanning calorimeter DSC-7 mold by PerkinElmer, Inc., the programming rate was measured by part for 20-degree-C/, and it asked for it from the peak of the obtained fusion endoergic curve.

(2) Tensile strength (MPa) and \*\*\*\* ductility (%): JIS According to the approach of a publication, it measured to K-7127.

(3) Modulus of elasticity in tension (GPa) : it becomes the index of the flexibility of a film and is JIS. According to the approach of a publication, it measured to K-7127.

(4) Heat-sealing reinforcement (N/15mm) and heat-sealing elongation (%) : two strip-of-paper-like films with a width of face [ of 15mm ] and a die length of 100mm were set so that the long side of a film and the heat-sealing bar of superposition and 1mm width of face might cross at right angles, and it heat sealed for 1 second by the temperature of 140 degrees C, and pressure 0.2MPa. The Shimadzu autograph is used for the film heat sealed, and it is JIS. According to K-6854, it exfoliated by part for 300mm/in exfoliation rate, peak value of measured value was made into heat-sealing reinforcement, and sample die length at that time was set to L1. Heat-sealing elongation was searched for by the following formula.

Heat-sealing elongation (%) =  $[(L1-L0)/L0] \times 100$

However, L0 is the sample length before measurement.

(5) The bleeding nature of a plasticizer, and blocking nature of a film : it is JIS about the film produced by the tubular film process. The bleeding nature of the plasticizer when holding under 80 degrees C and the condition of 500g of loads according to the approach of a publication to Z0219 was evaluated as follows.

O : bleed out was not seen.

\*\*: Bleed out was seen a little.

x: Bleed out was seen notably.

Moreover, the blocking nature of a film was evaluated as follows.

O : blocking was not seen.

\*\*: Blocking was seen a little.

x: It blocked completely.

[0034]

Example 1

As polylactic acid, the content of D-lactic acid used that from which the mass mean molecular weight blended [ the mass mean molecular weight / the content of D-lactic acid ] the amorphous polylactic acid (Cargill Dow Nature works) 20 mass section of 200,000 with the crystalline polylactic acid (Cargill Dow Nature works) 80 mass section of 200,000 at ten-mol % by 1.2-mol %.

[0035]

The amount of crystal heat of fusions receives the 100 in all mass section with the 15J [/g] polybutylene horse mackerel peat terephthalate ( Eko FREX F by BASF A.G.) 65 mass section as biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester this polylactic acid 35 mass section and glass transition temperature of whose are -30 degrees C. As a plasticizer, the BISUMECHIRU diethylene-glycol AJIPETO (Daihachi chemistry company make MXA) 4 mass section, It measures so that the talc (wood formation shrine MW HS-T) 15 mass section whose mean particle diameter is 2.75 micrometers as a minerals filler may be blended. Melting kneading was carried out using the biaxial extrusion kneading machine ( part number TEXby the Japan Steel Works, Ltd. 44alpha), and the polylactic acid system compound raw material was produced with the extrusion temperature of 230 degrees C.

[0036]

Subsequently, using the 1 shaft extruder (the Tommy machine industry company make) of 50mm of diameters of a screw equipped with the circular die which has aperture with a diameter of 100mm for this polylactic acid system compound raw material, melting extrusion was performed with the laying temperature of 190 degrees C, and it fabricated on the tube-like film, carrying out air cooling by airing, while expanding the melting resin constituent breathed out from the die with pneumatic pressure. Film-ization of a constituent was carried out under the environment by which temperature control was carried out to 25-30 degrees C.

[0037]

After and passing through the cooldown delay for about 7 seconds with the pinch roll of a lot installed in the die upper part in the film of the shape of this tube, nip of the tube-like film was carried out with the pinch roll, it rolled round 100m by the winder, and thickness created the film 30 micrometers and whose film chip box width of face are 250mm. [ at the rate of 20 m/min ] The physical properties of the obtained film etc. are shown in Table 1.

[0038]

Examples 2-5, the examples 1-4 of a comparison

The film was created like the example 1 except having changed the aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester polylactic acid and whose glass transition temperature are -30 degrees C, the plasticizer, and the minerals filler into the amount shown in Table 1. The various physical-properties values of the obtained film are shown in Table 1. In addition, in the example 4, acetyl tributyl citrate ( ATBC by the Taoka chemistry company) was used as a plasticizer. Moreover, in the example 1 of a comparison, the polybutylene succinate horse mackerel peat (Showa High Polymer Co., Ltd. make Bionolle #3001, the amount of crystal heat of fusions of 45J/g) which is aliphatic series polyester was used instead of aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester. Furthermore, in the example 2 of a comparison, melting kneading temperature at the time of producing a compound raw material was made into 160 degrees C, and laying temperature of a single screw extruder was made into 155 degrees C on the occasion of the melting extrusion of film-izing.

[0039]

The example 5 of a comparison

The compound was performed with the same presentation and compounding ratio as an example 1 except having not used a minerals filler at all. In case it pelletized, blocking was intense, and since the melting tension of a tube was insufficient when a film is produced like an example 1 using this pellet, the film after not stabilizing a tube, but producing \*\*\*\* and carrying out nip of the tube-like film with a pinch roll moreover was what blocks and cannot do an opening aperture at all.

[0040]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成・質量部										
ポリ乳酸 (結晶性ポリ乳酸) 非晶性ポリ乳酸)	35 80/20	25 80/20	15 80/20	35 80/20	29 80/20	35 80/20	— 80/20	35 70/30	60 70/30	35 80/20
脂肪族-芳香族 共重合ポリエスチル	65 MXA	75 MXA	85 MXA	エコフレックス エコフレックス	エコフレックス エコフレックス	エコフレックス エコフレックス	PBSA MXA	エコフレックス MXA	エコフレックス MXA	エコフレックス MXA
可塑剤	4 3	4 3	2 2	ATBC 8	ATBC 8	MXA 4	MXA 4	タルク タルク	タルク タルク	タルク タルク
無機質充填材	15 タルク	15 タルク	10 8	15 15	15 15	15 15	15 15	15 15	15 15	— —
厚み(μm)	30 MD	30 TD	30 MD	30 TD	30 MD	30 TD	30 MD	30 TD	30 MD	— —
引張強度(MPa)	40 TD	38 30	35 26	36 25	40 30	42 33	42 33	16 10	40 30	40 25
引張伸度(%)	MD TD	300 300	300 320	320 320	300 300	280 280	280 600	200 200	300 320	— —
ヒートシール強度(N/15mm)	500 TD	600 TD	700 MD	550 0.8	550 0.6	550 0.9	350 0.95	1000 1.5	300 0.1	310 2.0
ヒートシール伸び(%)	1.0 0.5	0.8 0.3	0.6 0.2	0.4 0.4	0.4 0.35	0.4 0.35	0.9 0.9	0.08 0.08	1.5 1.5	1.3 1.0
可塑剤のブリード性	8.0 225	9.0 275	9.0 290	6.5 250	6.5 250	9.0 100	5.0 500	4.0 500	8.5 180	5.5 80
フィルムのブロッキング性	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ △	○ ○	○ ○	— —

MXA:ビスマチルジエチレングリコールアジペート、ATBC:アセチルエン酸トリプチル、  
PBSA:ポリブレン-サクシネット(ピオノーレ)

## [0041]

The film obtained in the examples 1-5 was excellent in the mechanical property with aforementioned biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester and an aforementioned plasticizer, since it was formed with polylactic acid and the resin constituent with which glass transition temperature makes a constituent biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, a plasticizer, and a minerals filler 0 degree C or less, was flexible and could not see bleed out of a plasticizer, but heat-sealing elongation was also a certain film moderately.

Since aliphatic series polyester was used for the example 1 of a comparison instead of biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, the crystallinity of resin became high, and could not hold a plasticizer enough, but bleed out was seen. Consequently, the obtained film was a thing inferior to heat-sealing nature (powerful and elongation).

Since polylactic acid was not used for the example 2 of a comparison at all, its ductility and heat-sealing elongation of the film itself were too high, and it was a problem practically.

Since the plasticizer was not blended, while the example 3 of a comparison was inferior to flexibility in the obtained film, the film with which it was not recovered since Siwa discovered at the time of tube nip had the hard film, but it was obtained was that to which Siwa occurred frequently, and was a product top problem.

Since the example 4 of a comparison had few contents of the biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester which constitutes a film, its heat-sealing elongation was very small, and it had a possibility of becoming the cause of the bag tearing at the time of use.

[0042]

[Effect of the Invention]

According to this invention, in order that there may also be no bleed out of a plasticizer and the seal elongation at the time of heat seal may carry out actual to some extent, the film with which polylactic acid and glass transition temperature made the constituent biodegradability aliphatic series-aromatic series copolymerized polyester, a plasticizer, and a minerals filler 0 degree C or less, and specified quantity combination of each was carried out can absorb the stress and stress which join the seal section also not only in seal strength but in elongation, and is excellent in the practical use property in a bag configuration. Moreover, in order for this film to be biodegradability and to disassemble it under natural environment, Bags until it results in a heavy bag from bags with comparatively thin thickness, such as a garbage bag, a register bag, a compost bag, a fertilizer bag, and the U.S. bag A package of goods, such as a newspaper and a magazine package, a vegetable package, food packing, a disposable diaper, and hygienic goods, Wrapping, such as a package film used for pocket tissue, and a wrap film, The backseat of the charge of a laminate material with paper, a sealant ingredient, and a disposable diaper and hygienic goods, It becomes possible to use for broad applications, such as films for agriculture, such as an object for flares for - lining, an object for tunnel houses, and a multifilm, outside a disposable glove and a protected horticulture house, and is very useful as dust and an environment-friendly practical film which does not have the problem of disposal.

---

[Translation done.]